

21/21 (2/2 PAJ) - (C) PAJ / JPO

XP-00212878/

PN - JP2129266 A 19900517

PA - TAKEDA CHEM IND LTD

I - C08L101/00 ; C08F220/12 ; C08J3/12

SI - C08L33/04

TI - CORE/SHELL POLYMER AND COMPOSITION CONTAINING SAME

AB - PURPOSE: To obtain the title polymer which, when added to a resin, can improve its low-temperature impact resistance by using a specified rubberlike acrylate polymer as the core of the polymer and a specified glassy acrylate polymer as the shell and preventing the formation of graft bonding between the phases.
- CONSTITUTION: The title polymer is obtained by using a rubberlike polymer (A) obtained from a 2-8C alkyl acrylate monomer and a crosslinking monomer (e.g., butylene glycol diacrylate) as the core, and a glassy polymer (B) obtained from at least one monomer selected from among 1-4C alkyl (meth)acrylates and a crosslinking monomer as the shell, and preventing the formation of graft bonding between phases A and B. When this polymer is added to a polyalkylene terephthalate resin, it can give thereto high impact resistance at room temperature to a temperature as low as -30 deg.C, and when added to a polyamide, polyphenylene oxide, polyacetal or polycarbonate resin, it can give thereto high low-temperature impact resistance.

PD 1990

P.

1/2

(2)

A

Sear

13/13 - (C) INSPEC / IEE

AN - 1471003

DT - CA Conference Article

TI - ~~Polymers in low temperature technology~~

AU - ~~Kreibich U T ; Lohse F ; Schmid R~~

CONF- ~~Nonmetallic Materials and Composites at Low Temperatures, Munich, West Germany, 10-11 July 1978~~

PUB - ~~1979, New York, NY, USA, Plenum, USA~~

ED - ~~Clark A F ; Reed R P ; Hartwig G~~

PG - ~~L-32~~

LA - ~~English~~

ICC - ~~A0130R; A4630J; A6220F; A6220H; A6220M; A6570; A7720; A7740; A8120S; A8140J; A8140L; A8140N~~

IW - ~~bending strength; compressive strength; creep; dielectric losses; elongation; fracture toughness; impact strength; permittivity; polymers; reviews; stress relaxation; tensile strength; thermal expansion; yield stress~~

AW - ~~low temperature technology; synthesis; crosslinked polymers; mechanical properties; relaxation behaviour; material properties; flexibilized epoxy resin systems; 77K; modulus; flexural strength; tensile strength; creep resistance; fatigue strength; adhesive strength; dielectric strength; elongation; compressive strength; linear expansion; impact strength; dielectric losses; permittivity; acrylic resins; isocyanate addition systems~~

AB - ~~A review is given on the synthesis of crosslinked polymers that might be suitable for low-temperature applications. Some mechanical properties of polymers at low temperatures are discussed, followed by the authors' results on the relaxation behaviour and material properties of different flexibilized epoxy resin systems at temperatures down to 77K (37 Refs.)~~

AL

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-129266

A

⑮ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成2年(1990)5月17日

C 08 L 101/00
C 08 F 220/12
C 08 J 3/12
// C 08 L 33:04

LSY

7445-4J

MMC

8620-4J

Z

8115-4F

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全7頁)

⑭ 発明の名称 コアシエルポリマー及びこれを含む組成物

⑯ 特 願 昭63-282861

⑰ 出 願 昭63(1988)11月9日

⑱ 発 明 者 大 島 純 治 大阪府豊中市上野東3丁目10番8号
⑱ 発 明 者 佐 々 木 一 郎 大阪府吹田市山田南50番1番 武田薬品吹田寮内
⑱ 発 明 者 山 田 稔 兵庫県川西市湯山台1丁目1番8号
⑲ 出 願 人 武田薬品工業株式会社 大阪府大阪市中央区道修町2丁目3番6号
⑳ 代 理 人 弁理士 岩 田 弘

明 細 書

1. 発明の名称

コアシエルポリマー及びこれを含む組成物

2. 特許請求の範囲

1) (a) アルキルの炭素数が2~8のアルキル
アクリレート単量体と架橋性単量体と
から得られるゴム状ポリマーをコアとし

(b) アルキルの炭素数が1~4のアルキル
アクリレートおよびメタクリレートか
ら成る群からえらばれる少なくとも一
つの単量体と架橋性単量体とから得ら
れるガラス状ポリマーをシェルとする。

(a) 相と (b) 相の間に実質的にグラフト結合
を有しないコアシエルポリマー。

2) エンジニアリングプラスチックに請求項1)
記載のコアシエルポリマーを配合してなる樹脂組
成物。

3) 請求項2) 記載の樹脂組成物を含む成型物。

3. 発明の詳細なる説明

1) 産業上の利用分野

ポリアルキレンテレフタレート樹脂及びその他
のエンジニアリングプラスチック用の耐衝撃改
良剤及びこの耐衝撃改良剤を配合してなる、特に
改良された低温耐衝撃性を有する樹脂組成物に関
する。

2) 従来技術と発明が解決しようとする課題

ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテ
レフタレートなどのポリアルキレンテレフタレ
ート樹脂、ナイロン6、ナイロン66などのポリ
アミド樹脂は耐衝撃性が十分ではないので、これ
を改良するための多くの試みがなされてきた。

耐衝撃性を改良する目的で樹脂に配合される耐
衝撃改良剤として多くの提案があるが、なかでも
ゴム弾性体をコア(芯)とし、ガラス状ポリマ
ーをシェル(殻)とするコアシエルポリマーは、マ
トリックス樹脂中での分散状態が混合条件の影響
を受け難く再現性が得られ易いと云う、特長を持
っている。

耐衝撃改良剤としてのコアシエルポリマーを設
計する場合、コア及びシェルとして目的に応じて

適当な組成のポリマーを選択することは当然であるが、従来の技術では外力を確実にゴム相に伝達するためにコアとシェルの間にはグラフト結合などの化学結合を導入し、シェルにはマトリックス樹脂との結合を確実なものにするためマトリックス樹脂との反応が期待される官能基を導入するか、もしくは分子の絡み合いを期待して分子末端をフリーの状態にしておくためシェルの分子運動を制限するような濃度の架橋をいれないのが普通であった。

ポリアルキレンテレフタレート樹脂の耐衝撃性を改良するコアシェルポリマーとしては特公昭60-3101において架橋されたアクリルゴムのコアと官能基を含まないアクリル樹脂のシェルを持ち、コアとシェルの間にグラフト結合を有するコアシェルポリマーとポリアルキレンテレフタレートの組成物が提案されている。

しかし、このような組成物は、室温以上では高い耐衝撃性を有するものの低温域においては十分な耐衝撃値しか示さない。

ルタイプの耐衝撃改良剤を配合したポリアルキレンテレフタレート樹脂組成物、ポリアミド樹脂組成物はアイゾット衝撃試験において、室温に近い温度で脆性延性転移を起こし、それ以下の温度では低いアイゾット衝撃値しか示しないと云う問題点があった。

3) 課題を解決するための手段

低温耐衝撃性の優れたポリアルキレンテレフタレート樹脂組成物、ポリアミド樹脂組成物、その他のエンジニアリングプラスチックの組成物を与えるコアシェルポリマータイプの耐衝撃改良剤について鋭意研究を行っていたところ全く予期せぬことに次のように構成されたコアシェルポリマーを配合することにより、前述した問題点が解決されることを見だし本発明を完成するに至ったものである。

すなわち、(a) アルキルの炭素数が2~8のアルキルアクリレート単量体と架橋性単量体とから得られるゴム状ポリマーをコアとし (b) アルキルの炭素数が1~4のアルキルアクリレートお

また、特開昭52-74652においてコアとシェル間にグラフト結合を有しシェルにエポキシ基を含有するコアシェルポリマーが提案されているが、その耐衝撃性改善効果は不十分なものである。

ポリアミド樹脂の耐衝撃性を改良するコアシェルポリマーとしては、特公昭52-5553にシェルにカルボキシル基を含むコアシェルポリマーとポリアミド樹脂との組成物が提案されており、23℃以上では高いアイゾット衝撃値を与える組成物を包含している。しかしこの組成物においても10℃以下の温度においては低いアイゾット衝撃値しか示さない。

一方、ポリアルキレンテレフタレート樹脂、ポリアミド樹脂、ポリフェニレンオキサイド樹脂、ポリセタール樹脂、ポリカーボネート樹脂などのエンジニアリングプラスチックを自動車外装品等に使用する際には室温から-30℃の低温における十分な耐衝撃性が要求される。

しかるに前述したように従来技術ではコアシェ

よびメタクリレートから成る群からえらばれる少なくとも一つの単量体と架橋性単量体とから得られるガラス状ポリマーをシェルとする、(a) 相と (b) 相の間に実質的にグラフト結合を有しないコアシェルポリマーならびに、これを配合して成る低温耐衝撃性の優れたポリアルキレンテレフタレート樹脂組成物、ポリアミド樹脂組成物および、その他エンジニアリングプラスチックの組成物である。

本発明におけるコアシェルタイプの耐衝撃改良剤は、先の段階の重合体を後の段階の重合体が順次に被覆するような連続した多段階シード乳重合法によって得ることができる。本発明においては少なくとも二段階の乳重合が行われる。

第一段目の重合は、アルキルの炭素数が2~8のアルキルアクリレート単量体と少量の架橋性単量体を重合させて、好ましくはガラス転移温度が-20℃以下のゴム状ポリマーを形成する。

アルキルの炭素数が2~8のアルキルアクリレートとして、例えばエチルアクリレート、プロ

ビルアクリレート、ブチルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等があげられる。

第一段目の重合にはアルキルアクリレートと共重合可能な単量体、例えばスチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン等の芳香族ビニル、芳香族ビニリデン、アクリロニトリル、メタクロリルニトリル等のシアニ化ビニル、シアニ化ビニリデン、メチルメタクリレート、ブチルメタクリレート等のアルキルメタクリレート等を共重合させることもできる。

架橋性単量体としては2個以上の反応性のひとしい二重結合をもつ単量体、例えばジビニルベンゼン等の芳香族ジビニル単量体、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ブチレングリコールジアクリレート、ヘキサジオールジアクリレート、ヘキサジオールジメタクリレート、オリゴエチレングリコールジアクリレート、オリゴエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパンジアク

リレート、トリメチロールプロパンジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレートまたはアルカンポリオールポリアクリレート等をあげることができるが特にブチレングリコールジアクリレート、ヘキサジオールジアクリレートが好ましく用いられる。

コアとシェルの間に化学結合を生じせしめるようなグラフト化単量体などは、実質的に含まないことが必要である。従来のコアシェルポリマーのようにコアとシェルの間に化学結合を導入すると低温耐衝撃性を損なうことがある。

このような架橋性単量体は、第一段目単量体の0.01~5重量%、好ましくは0.1~3重量%の範囲で用いられる。

このゴム状ポリマーのコアはコアシェルポリマー全体の50~90重量%の範囲が好ましい。コアが50重量%より少ないと、その耐衝撃性改良の効果は不十分なことがある。

また、コアが90重量%を越えるとシェルが完全にコアを覆うことができずコアシェルポリマー

が互いに融着し分散性が悪くなりその結果耐衝撃性改良効果の再現性が悪くなることとなる。

また、コアのガラス転移温度が-30℃よりも高い場合は、低温耐衝撃性改良の効果が十分ではないことがある。

また、第一段目の重合の反応率は第二段目とのグラフト結合を少なくするためになるべく高い方がよい。具体的には95%以上、好ましくは98%以上がよい。

シェルの形成するための第二段目の重合は炭素数1~4のアルキルアクリレートおよびメタクリレートから成る群から選ばれる少なくとも一つの単量体と架橋性単量体を重合させて、好ましくはガラス転移温度が40℃以上のポリマーを形成させる。

炭素数1~4のアルキル(メタ)アクリレート、としては、例えばエチルアクリレート、ブチルアクリレート等のアルキルアクリレート、メチルメタクリレート、ブチルメタクリレート等のアルキルメタクリレートが用いられるがその50重量%

以上がメチルメタクリレートであることが好ましい。

更に、50重量%を越えぬ範囲でアルキルアクリレートと共重合可能な単量体、例えばスチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、等の芳香族ビニル、芳香族ビニリデン、アクリロニトリル、メタクロリルニトリル等のシアニ化ビニル、シアニ化ビニリデン等を共重合させることもできる。

架橋性単量体としては、2個以上の反応性のひとしい二重結合をもつ単量体、例えばジビニルベンゼン等の芳香族ジビニル単量体、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ブチレングリコールジアクリレート、ブチレングリコールジメタクリレート、ヘキサジオールジアクリレート、ヘキサジオールジメタクリレート、オリゴエチレングリコールジアクリレート、オリゴエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパンジアクリレート、トリメチロールプロパンジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレートまたは

アルカンポリオールポリアクリレート等をあげる
ことができるが特にブチレングリコールジアクリ
レート、ヘキサジオールジアクリレートが好ま
しく用いられる。

このような架橋性単量体は好ましくは第二段目
単量体の0.1~10重量%の範囲で用いられる。

このシェル部はコアシェルポリマー全体の10
~50重量%の範囲が好ましい。

シェルが10重量%より少ないとシェルが完全
にコアを覆うことができずコアシェルポリマーが
互いに融着し分散性が悪くなり、その結果耐衝撃
性改良効果の再現性が悪くなることがある。

また、シェルが50重量%を越えると、その耐
衝撃性改良の効果は不十分となることがある。

シェル部のガラス転移温度が40℃より低いと
生成したコアシェルポリマーが、脱水乾燥から樹
脂への溶融混練に至る各工程における取扱がその
粘着性のため困難であるばかりか樹脂中への分散
の再現性が悪くなることがある。好ましいシェル
部のガラス転移温度は60℃以上である。

樹脂としては、例えばポリエチレンテレフタレー
ト、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレ
ンテレフタレート、ポリペンチレンテレフタレー
ト、ポリシクロヘキセンテレフタレート及び類似
物をあげることができるが、特に好ましくはポリ
ブチレンテレフタレートが用いられる。

ポリアルキレンテレフタレート樹脂は、ポリカ
ーボネート樹脂、ポリフェニレンオキサイド樹脂
等他のプラスチックと溶融混練してポリマーア
ロイとして使用されることも多いが、この場合に
も本発明による耐衝撃改良剤を添加することによ
り高い低温耐衝撃性が達成できる。

このようなポリアルキレンテレフタレート樹脂
を含むポリマーアロイへの本発明耐衝撃改良剤の
利用も当然本発明に含まれるものである。

この場合の本発明によるコアシェルポリマーの
添加量は、ポリマーアロイ中のエンジニアリング
プラスチック100重量部に対して2~80重
量部である。

本発明によるコアシェルポリマータイプの耐衝

撃改良剤は公知のシード乳
化重合法により製造したラテックスから塩析、凍
結融解等の方法により固形分を分離後、遠心脱水、
乾燥により粒状、フレーク状あるいは粉体として
取り出すことができる。噴霧乾燥等ラテックス
を直接乾燥してコアシェルポリマーを取り出すこ
ともできる。こうして取り出されたコアシェルポ
リマーはさらにペレットに加工してもよいし、あ
るいはそのまま耐衝撃改良剤として使用される。

本発明によるポリアルキレンテレフタレート樹脂組
成物は、ポリアルキレンテレフタレート樹脂10
0重量部に対して、上記コアシェルポリマータイ
プの耐衝撃改良剤2~80重量部、好ましくは5
~60重量部を溶融混練したものである。この耐
衝撃改良剤が2重量部より少ないと、得られた樹
脂組成物の耐衝撃性改良の効果はほとんど認めら
れず、80重量部より多いと、得られた樹脂組成
物は、剛性、耐熱性の著しく損なわれたものとな
る。

本発明に用いるポリアルキレンテレフタレート

耐衝撃改良剤をポリアミド樹脂、ポリフェニレンオキ
サイド樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリカーボネ
ート樹脂に溶融混練しても耐衝撃性は著しく改善
される。

この場合、これらエンジニアリングプラスチッ
クス100重量部に対する耐衝撃改良剤の添加量
は2~80重量部、好ましくは5~50重量部で
ある。

この耐衝撃改良剤が2重量部より少ないと、得
られた樹脂組成物の耐衝撃性改良の効果は少なく
なることがあり、80重量部より多いと、得られ
た樹脂組成物は、剛性、耐熱性の著しく損なわれ
たものとなることがある。

ポリアミド樹脂、ポリフェニレンオキサイド樹
脂、ポリアセタール樹脂、ポリカーボネート樹脂
は相互にあるいはABS樹脂等の他のプラスチッ
クスと溶融混練してポリマーアロイとして使用さ
れることも多いが、この場合に本発明による耐衝
撃改良剤を添加すると高い耐衝撃性が達成される。

本発明による樹脂組成物は、樹脂と耐衝撃改良

剤を適当な温度で溶融混練することにより得られる。このさいに、本発明以外の耐衝撃改良剤を併用することもできるのは当然である。

混練温度は例えばポリブチレンテレフタレートの場合は、230～260℃である。溶融混練は加熱ロール、バンパリーミキサー、あるいは単軸もしくは多軸の押出機を用いることにより行うことができる。

さらに本発明による樹脂組成物は、適当量の添加剤を含有していてもよい。このような添加剤としては、例えば難燃剤、離型剤、耐候安定剤、酸化防止剤、帯電防止剤、熱安定剤、滑剤、着色剤、界面活性剤、補強材、充填材等がある。

本発明のコアシェルポリマーとエンジニアリングプラスチックを溶融混合し、本発明の樹脂組成物とし、これを用いて通常の射出成型機により耐衝撃性の優れた成型物を得ることができる。

4) 発明の効果

本発明によるコアシェルポリマーは、ポリアルキレンテレフタレート樹脂に添加することにより、

メチルメタクリレート	MMA
アリルメタクリレート	AlMA
1,4-7-ヘキサメチレンジ-アクリレート	BGA
1,6-ヘキサメチレンジ-アクリレート	HGA
ポリブチレンテレフタレート	PBT

【実施例1】コアシェルポリマーの製造

2リットル還流冷却器付重合容器内に脱イオン水450部、ジオクチルスルホサクシネート1%水溶液20部、炭酸水素ナトリウム1%水溶液40部を仕込み窒素気流下に攪拌しながら70℃に昇温した。

第1表に示す一段目単量体混合物の40部を添加し10分間かけて分散させた後、過硫酸ナトリウム2%水溶液80部を添加してシード重合を開始させた。

続いて一段目単量体混合物の残り、ジオクチルスルホサクシネート1%水溶液450部、炭酸水素ナトリウム1%水溶液40部、からなる単量体乳化液を120分間かけて連続供給した。

室温から-30℃の低温において、従来の耐衝撃改良剤では実現できない高い耐衝撃性能を示す。

更に、本発明によるコアシェルポリマーは、ポリアミド樹脂、ポリフェニレンオキシド樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリカーボネート樹脂、及びこれらの樹脂のブレンド物に添加することにより高い低温耐衝撃性能を示す。

また、本発明によりコアシェルポリマーを含む樹脂組成物から得られる成型物は特に高い耐衝撃性を示す。

以下に実施例及び比較例をあげて本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。

なお実施例、比較例中の「部」はすべて重量部を表す。実施例、比較例中に用いる略語は下記の通りである。

エチルアクリレート	EA
n-ブチルアクリレート	BA
2-エチルヘキシルアクリレート	2EHA

90℃に昇温して60分間熟成後、70℃に冷却して二段目の重合に移った。

過硫酸ナトリウム2%水溶液20部を添加し、続いて第1表に示す二段目単量体混合物、ジオクチルスルホサクシネート1%水溶液90部、炭酸水素ナトリウム1%水溶液20部、からなる単量体乳化液を45分間かけて連続供給した。

90℃に昇温して60分間熟成後、反応液を冷却し、300メッシュのステンレス金網を用いて濾過してコアシェルポリマーラテックスを得た。

このラテックスを入口温度140℃、出口温度70℃で噴霧乾燥を行い粒子径50～100μmのコアシェルポリマー(A-1)を得た。

【実施例2～8】コアシェルポリマーの製造

第1表に示した単量体組成で、実施例1と同様に乳化重合及び噴霧乾燥を行ってコアシェルポリマー(A-2)～(A-8)を得た。

【比較例1～4】コアシェルポリマーの製造

第1表に示した単量体組成で、実施例1と同様に乳化重合及び噴霧乾燥を行ってコアシェルポリ

マー (B-1) ~ (B-4) を得た。

〔実施例9〕PBT樹脂組成物の製造

東レ (株) 製 PBT1401×04 100部、及びコアシェルポリマー (A-1) 25部を予備混合した後、池貝鉄工 (株) 製の二軸押出機PCM-30型を用いて、シリンダー温度240℃、ダイ温度250℃で熔融混合してPBT組成物のペレットを製造した。

PBT樹脂組成物を120℃で4時間乾燥後、日精樹脂 (株) 製射出成形機TS-100型を用いてシリンダー温度250℃、ノズル温度260℃で成形、切削によりノッチを加工してJIS K7113に規定する3.2mm厚のアイゾット衝撃試験片を作成した。

この試験片を用いて30℃、0℃、-30℃の各温度における衝撃値をJIS K7113に準拠した方法にて測定した。PBT組成物の組成及び衝撃値の測定結果を第2表に示す。

〔実施例10~16〕PBT樹脂組成物の製造

コアシェルポリマー (A-2) ~ (A-8) を

用いて、実施例9と同様にしてPBT組成物を製造、試験片を成形してアイゾット衝撃値を測定した。PBT組成物の組成及び衝撃値の測定結果を第2表に示す。

〔比較例5~8〕PBT樹脂組成物の製造

コアシェルポリマー (B-1) ~ (B-4) を用いて、実施例9と同様にしてPBT組成物を製造、試験片を成形してアイゾット衝撃値を測定した。PBT組成物の組成及び衝撃値の測定結果を第2表に示す。

<以下余白>

(第1表)

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
コアシェルポリマー	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	A-8	B-1	B-2	B-3	B-4
一段目単量体												
EA	798.4	798.4	796.0	792.0	796.0	895.5	696.5		796.8	796.8	796.0	792.0
2EHA								796.0				
BGA	1.6	1.6	4.0	8.0	4.0	4.5	3.5	4.0	1.6	1.6		4.0
AlMA									1.6	1.6	4.0	4.0
一段目反応率%	98.5	99.2	98.8	98.2	99.7	98.9	98.5	99.3	98.2	99.0	97.8	98.9
二段目単量体												
MMA	179.6	179.0	179.0	178.0	199.0	89.5	268.5	179.0	180.0	179.0	179.0	178.0
EA	20.0	20.0	20.0	20.0		10.0	30.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
BGA	0.4	1.0	1.0	2.0	1.0	0.5	1.5	1.0		1.0	1.0	2.0
コア T _g (℃)	-39	-38	-39	-39	-39	-39	-39	-56	-39	-41	-39	-39
シェル T _g (℃)	116	117	117	116	129	116	117	117	117	117	117	117

注) 上記の配合部数はコアシェルポリマー全体に対する重量部である。

(第2表) PBT組成物

樹脂組成物	アイソット ポリマー	アイソット衝撃値(Kgfc \cdot cm/cm)		
		-30℃	0℃	30℃
実施例 9	A-1	18.7	22.5	58.6
実施例 10	A-2	21.2	26.2	56.2
実施例 11	A-3	20.8	26.2	71.2
実施例 12	A-4	19.3	24.9	72.8
実施例 13	A-5	21.1	28.3	69.5
実施例 14	A-6	21.2	25.7	75.2
実施例 15	A-7	18.0	21.2	65.3
実施例 16	A-8	22.0	26.2	71.5
比較例 5	B-1	9.6	15.4	73.1
比較例 6	B-2	10.3	16.8	80.1
比較例 7	B-3	9.8	15.9	86.4
比較例 8	B-4	8.4	13.1	85.3
PBT		4.9	5.7	5.8